

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-148860

(43)Date of publication of application : 21.05.1992

(51)Int.Cl.

G01N 30/48

B01D 15/08

B01J 20/22

(21)Application number : 02-274806

(71)Applicant : SUMIKA BUNSEKI CENTER:KK

(22)Date of filing : 11.10.1990

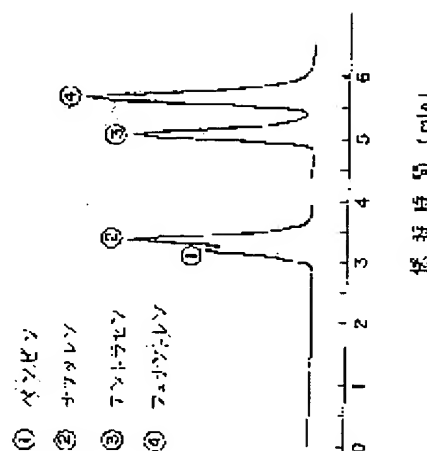
(72)Inventor : SAITO HIROSHI
MIFUNE MASAKI
HAGINAKA ATSUSHI

(54) FILLER FOR HIGH-SPEED LIQUID CHROMATOGRAPHY

(57)Abstract:

PURPOSE: To add a separating mechanism based on the mutual action of p-electrons to the separating mechanism of a carrier itself by bonding porphyrin metal complexes to the carrier of glass beads, silica gel or the like, and obtaining a filler.

CONSTITUTION: Porphyrin metal complexes are bonded to a porous carrier wherein the particle size of glass beads, silica gel or the like is arranged, and a filler for high-speed liquid chromatography is obtained. In the porphyrin, porphyrin compound and azaporphyrin compound are contained, and tetraphenylporphyrin, phthalocyanine and the like are listed. The metal for forming the complex is selected among metals containing copper, cobalt, iron, nickel and manganese. Acid-amide bonding and ester bonding are suitable for obtaining the suitable bonded material. The carrier wherein a bonding residue is introduced and the porphyrin metal complexes are used. In this way, the compounds having p electrons can be efficiently separated with the excellent separating coefficient, peak symmetry and number of theoretical steps.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-148860

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月21日

G 01 N 30/48
B 01 D 15/08
B 01 J 20/22L 7621-2J
8014-4D
D 2104-4G

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全 12 頁)

⑭ 発明の名称 高速液体クロマトグラフィー用充填剤

⑰ 特 願 平2-274806

⑱ 出 願 平2(1990)10月11日

⑲ 発 明 者 齋 藤 寛 岡山県赤磐郡山陽町山陽団地4丁目4番6号

⑲ 発 明 者 御 船 正 樹 岡山県岡山市津島中2-1-307

⑲ 発 明 者 萩 中 淳 京都府京都市中京区小川通押小路下下古城町380番地

⑲ 出 願 人 株式会社住化分析センター 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番135号

⑲ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

高速液体クロマトグラフィー用充填剤

2. 特許請求の範囲

1. 担体にポルフィリン類またはその金属錯体を結合させてなる高速液体クロマトグラフィー用充填剤。

2. ポルフィリン類がポルフィリンまたはアザポルフィリンである請求項1記載の充填剤。

3. 金属が、銅、コバルト、鉄、ニッケルおよびマンガンを含む金属から選択されるものである請求項1記載の充填剤。

4. 担体が、シリカゲルまたはガラスビーズである請求項1または2記載の充填剤。

5. ポルフィリン類またはその金属錯体を結合させた担体の遊離の結合性残基がアルキル化されている請求項1記載の充填剤。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は高速液体クロマトグラフィー(以下、

HPLCと称する)用の新規充填剤に関するものである。

従来技術と解決すべき課題

HPLCは、現在、各種化合物の分離手段として、化学分野に限らず、薬学、食品、農学及び工学分野等に広範囲に汎用されている方法である。従来、HPLCでの分離には、シリカゲル、活性アルミナやガラスビーズ等の無機材質、ポリビニルアルコールゲルやアクリルアミドゲル等のポラスポリマー、およびイオン交換樹脂、あるいはこれらをアルキル基等で被覆修飾したものなどが充填剤として用いられてきた。HPLCにおける分離機構は、試料混合物中の各物質(化合物)と充填剤との間の相互作用の相違に基づいている。そのような相互作用には、イオン結合、水素結合、ファンデルワールス力、疎水結合(アルキル-アルキル結合)、及び π 電子相互作用等の物理的な力に基づく相互作用と、分子サイズに関連したモレキュラーシーブス効果等に基づく相互作用とがあり、目的とする化合物の特徴に応じて、最も適

したものが選択される。

ところで、医学及び薬学の分野においては、有用な医薬品の大部分が芳香環などの π 電子を有する化合物で構成されている。また、腫瘍を誘発する変異原(例えばTrp-P-2)、発癌物質(例えば α -ベンズピレン)、及び公害の原因となる汚染物質(例えばPCB)などには π 電子を持つ化合物が多く含まれている。これまでに、 π 電子相互作用に基づく分離を目的とする充填剤としては、ポリメリックODS[サンガー及びワイズ(L. C. Sanger and S. A. Wise, Anal. Chem., 59: 2309(1987))]が報告されているが、この充填剤は調製が困難で、分離に長時間掛かり、しかも分離が不充分であるなど、実用性のあるものではなかった。従って、従来、 π 電子を有する分子の分離・精製には、主に疎水結合を分離機構とするHPLCが用いられてきた。しかしながら、この従来法では互いに分離できない π 電子化合物が多数存在した。そのために、従来の充填剤を用いて π 電子雲の形状のみが異なる分子等の π 電子

化合物を相互に分離するには、誘導体化などの複雑な手段を講じる必要があった。このような現状から、医薬品、農薬、発癌物質、変異原等の π 電子を有する物質の分離、定量、定性、及び精製に有用な、実用性のあるHPLC用充填剤の開発が強く望まれていた。

課題を解決するための手段

本発明者らは、担体にボルフィリン類またはその金属錯体を結合させた充填剤によれば、主に π 電子相互作用を分離機構とするHPLCで、 π 電子を有する分子を容易に分離できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、ボルフィリン類またはその金属錯体を担体に結合させてなるHPLC用充填剤を提供するものである。

本発明の充填剤に用いられるボルフィリン類には、ボルフィリン化合物及びアザボルフィリン化合物が包含される。ボルフィリンの例として、テトラフェニルボルフィン、アザボルフィリンの例として、フタロシアニンを挙げることができる。

-3-

また、これらの化合物と錯体を形成する金属としては、銅、コバルト、鉄、ニッケルやマンガンなどの金属が挙げられる。上記の組み合わせからなるボルフィリン類の金属錯体はすべて本発明のHPLC用充填剤に用い得る。

以下に、本発明のHPLC用充填剤について更に詳細に説明する。以下の文章中、ボルフィリン類の金属錯体における金属には水素をも含めることとし、ボルフィリン類およびその金属錯体をまとめて、ボルフィリン金属錯体類と呼称する。

本発明のHPLC用充填剤に用いるのに好適なボルフィリン金属錯体類としてテトラフェニルボルフィン、銅テトラフェニルボルフィン、フタロシアニン、銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン等を挙げることができる。その内、銅フタロシアニンが最も好適である。

また、本発明の充填剤に用いられる担体には、シリカゲルまたはガラスビーズ等のHPLC用に粒度を整えた多孔性担体が包含される。このような担体は、多数市販されており、それらを、その

-4-

まま、あるいは適宜、化学修飾して本発明の充填剤の原料として用いることができる。

そのような担体の内、好ましいのは、シリカゲルであって、 $-NH_2$ 基を持つよう修飾されたシリカゲル(アミノシリカゲル)が特に好ましい。アミノシリカゲルは、例えば、デベロシル(NH_2 -5)(野村化学社製)及びリクロゾープ- NH_2 (Merck社製)等として市販されている。

担体とボルフィリン金属錯体類との結合は、通常の条件下でのHPLCの実施に影響を及ぼさない限り、特に制限されない。しかしながら、上記の担体及びボルフィリン金属錯体類との安定な結合体を得るには、酸アミド結合及びエステル結合が適する。いずれの場合も、結合に好適な基(以下、結合性残基と称する)を導入した担体及びボルフィリン金属錯体類を本発明の充填剤の製造原料として用いる。そのような結合性残基を有する担体は、既述のごとく各種市販されている。また、結合性残基を有するボルフィリン金属錯体類は文献記載の方法で容易に調製することができる。

-5-

-6-

例えば、担体の結合性残基が水酸基やアミノ基等の塩基性残基であるときには、ポリフィリン金属錯体類は、スルホン酸やカルボン酸の酸クロリド等の酸性残基を有する必要がある。他方、担体が酸性残基を有する場合には、適当な塩基性残基を導入したポリフィリン金属錯体類を用いればよい。そのような結合性残基の組み合わせは当業者に既知である。担体としてアミノ化シリカゲルまたはアミノ化ガラスビーズを用いる場合には、文献(例えば、米国特許No. 2,219,330)記載の方法に従ってポリフィリン金属錯体類をスルホクロリ化し、得られた生成物を上記担体のアミノ基と酸アミド結合させる。あるいは、ポリフィリン金属錯体類のカルボネートをチオニルクロライドで酸クロライド化し、得られた生成物を同様用いることができる。

担体とポリフィリン金属錯体類との結合によって調製された充填剤は、そのままでも本発明の目的に有用である。しかしながら、適当な後処理を施して担体に残存する結合性残基を除去すると、

HPLCの分離の良否の判断基準である、分離係数、理論段数及びピークの対称性が改善されるので好ましい。即ち、アミノ化シリカゲルやアミノ化ガラスビーズの場合には、後処理として残存アミノ基に疎水基を導入することがこれらの改善に効果的である。疎水基としては、メチル、エチル等の低級のものからデカノイル等の高級アルキル基、あるいはベンゾイルなどの π 電子を持つ基を用いることができる。それらの疎水基のアミノ基への導入方法は当業者既知である。本発明の充填剤を得る方法としては、デカン酸クロリドによるデカノイル化が好ましい。

発明の作用

本発明の充填剤はガラスビーズ、およびシリカゲル等の担体にポリフィリン金属錯体類を結合させたことにより、これらの担体自身の分離機構に、 π 電子相互作用に基づく分離機構が付加されていることを特徴とする。その結果、後述する実験例に記載したように、本発明の充填剤を用いれば、ポリフィリン金属錯体類が結合していない担体と

-7-

比較して、 π 電子を有する化合物(アントラセンとフェナントレン、あるいはトリフェニレンとオルトターフェニル等)を、良好な分離係数、理論段数およびピークの対称性をもって明確に分離できる。

従って、医薬品、農薬、発癌物質、変異原等の π 電子を有する物質の分離、定量、定性、および精製に有用である。

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1 銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル

1) 銅フタロシアニンテトラスルホニルクロライド

米国特許No. 2,219,330記載の方法に従って、銅フタロシアニンテトラスルホニルクロライドを調製する。即ち、市販の銅フタロシアニン1.0gをクロルスルホン酸12mlに溶かし、135~150℃で1~2時間加熱する。反応液を冷却後、水中に注ぎ、生成する青緑色の沈澱をろ取し、

-8-

冷水またはアセトンで洗浄後、乾燥して紺味をおびた黒色の微粉末として銅フタロシアニンテトラスルホニルクロライド500mgを得る。

2) 銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル

1)で得た銅フタロシアニンスルホニルクロライド10mgをジオキサン200mlに溶かし、球状アミノシリカゲル[デベロシル(NH₂-5)、野村化学社製]2gを加え、3時間還流した後、シリカゲルろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥して標記の銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルを得る。

実施例2 銅フタロシアニンスルホニル化破碎状シリカゲル

球状アミノシリカゲル[デベロシル(NH₂-5)]ではなく、破碎状アミノシリカゲル(リクローズ-NH₂、Merck社製)を用いる他は、実施例1と同様にして銅フタロシアニンスルホニル化破碎状シリカゲルを調製する。

実施例3 銅フタロシアニンスルホニル化ガラス

-9-

-10-

ビーズ

球状アミノシリカゲル[デベロシル($\text{NH}_2 \cdots 5$)]ではなく、多孔性アミノ化ガラスビーズ(アミノ化SUMIPAX PG-ODS; 細孔径300 Å、住友化学製)及び銅フタロシアニンテトラスルホニルクロライド2gを用いる他は、実施例1と同様にして銅フタロシアニンスルホニル化ガラスビーズを調製する。

実施例4 デカノイル化銅フタロシアニンスルホニル化球状および破砕状シリカゲル

実施例1または2で得た銅フタロシアニンスルホニル化シリカゲル2gをジオキサン200mlに懸濁させ、デカン酸クロライド[$\text{C}_{10}\text{H}_{19}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COCl}$]5mlを加えて、2時間還流した後、シリカゲルをろ過し、メタノールで洗浄後、乾燥させデカノイル化銅フタロシアニンスルホニル化球状または破砕状シリカゲルを得る。

実施例5 アセチル化銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル

デカン酸クロライドの代わりに、アセチルクロ

ライド5mlを用いる他は、実施例4と同様にしてアセチル化銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルを調製する。

実施例6 デカノイル化銅フタロシアニンスルホニル化ガラスビーズ

銅フタロシアニンスルホニル化アミノシリカゲルの代わりに、銅フタロシアニンスルホニル化ガラスビーズを用いる他は実施例4と同様にしてデカノイル化銅フタロシアニンスルホニル化ガラスビーズを調製する。

実施例7 デカノイル化コバルトフタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル

1) コバルトフタロシアニンテトラスルホニルクロライド

市販のコバルトフタロシアニン1.0gとクロルスルホン酸10mlを用いる他は、実施例1-1)と同様にしてコバルトフタロシアニンテトラスルホニルクロライドを調製する。

2) コバルトフタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル

-11-

実施例1-2)と同様に、1)で得たコバルトフタロシアニンスルホニルクロライド12mgをジオキサン200mlに溶かし、球状アミノシリカゲル[デベロシル($\text{NH}_2 \cdots 5$)、野村化学製]2gを加え、3時間還流した後、シリカゲルをろ過し、メタノールで洗浄し、乾燥して標記のコバルトフタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルを得る。

3) デカノイル化コバルトフタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル

銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルの代わりに、コバルトフタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルを用いる他は、実施例4と同様にしてデカノイル化コバルトフタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルを調製する。

実施例8 銅テトラフェニルボルフィンカルボニル化球状シリカゲル

1) 銅テトラキス(4-カルボキシフェニル)ボルフィン

ホウ酸緩衝液(pH 11)10mlと水70mlの混合液に市販のテトラキス(4-カルボキシフェ

ニル)ボルフィン100mgを加え、溶解するまで加熱還流する。次いでこの液に酢酸銅50mgを加え、30分間還流した後、冷却する。反応液に濃塩酸20mlを加え、生成する沈澱をろ取り、希塩酸で洗浄後、水酸化ナトリウム上で乾燥させ銅テトラキス(4-カルボキシフェニル)ボルフィンを得る。

2) 銅テトラフェニルボルフィンテトラカルボニルクロライド

銅テトラキス(4-カルボキシフェニル)ボルフィン50mgをジオキサン100mlに溶かし、チオニルクロライド12mlを加えた後、3時間還流する。次いで反応液から、ジオキサンとチオニルクロライドを減圧留去し、銅テトラフェニルボルフィンテトラカルボニルクロライド約50mgを得る。

3) 銅テトラフェニルボルフィンカルボニル化球状シリカゲル

銅フタロシアニンスルホニルクロライドではなく、銅テトラフェニルボルフィンカルボニルクロ

ロライドを用いる他は、実施例 1-2)と同様にして銅テトラフェニルボルフィントラカルボニル化球状シリカゲルを調製する。

以下の実験例では、上記実施例で調製した充填剤の、 π 電子を持つ分子の分離能力を検討した。

実験例に用いた HPLC 装置は島津製作所製の Shimadzu LC-6A または LC-9A ポンプおよび SPD-M6A フォトダイオードアレイ検出器 (NEC PC-9801 V X 付) からなる装置である。実施例で調製した充填剤 2~3g を HPLC 用ステンレスカラムにスラリー法で充填し、下記の条件下で操作した。

HPLC の分離機能を表す分離係数 α (2つのピークの分離を示す尺度) およびカラムの性能を示す理論段数 N は、それぞれ、以下の式に従って求められる。

$$\alpha = \frac{t_{R2} - t_m}{t_{R1} - t_m}$$

$$N = 5.54 (t_R/W_R)^2$$

式中、 t_m はカラム充填剤との間に相互作用が全

くない試料の保持時間 (死空間)、 t_R は試料の保持時間、 t_{R1} および t_{R2} は試料 1 および 2 の保持時間、 W_R はピークの半値幅を表す。

実験例 1 銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 1 で調製した充填剤を HPLC 用ステンレスカラムにスラリー法で充填し、被検試料として、ベンゼン (500 μ g/ μ l)、ナフタレン (1 μ g/ μ l)、アントラセン (1 μ g/ μ l) およびフェナントレン (1.25 μ g/ μ l) の各々を含有する 80% メタノール溶液の混合物 (1:1:1:1; 試料 A) 20 μ l をカラムに適用し、以下の条件下で HPLC を行った。得られたクロマトグラムを第 1 図に示す。この場合、いずれの成分も分離した。

同様に、トリフェニレン (2 μ g/ μ l) とオルトターフェニル (2 μ g/ μ l)、それぞれの 80% メタノール溶液の混合物 (1:1; 試料 B) 20 μ l を用いて HPLC を行い、第 2 図のクロマトグラムを得た。分離係数 α は、約 2.0 と極めて良好で

- 15 -

あった。

比較例として市販球状シリカゲル [デベロシル (NH₂-5)] を詰めたカラムを用い、試料 A および B について、同一条件下で HPLC を行った。その結果、いずれの試料も保持時間約 3.2 分に単一ピークが得られ、混合物中の各成分は全く分離しなかった。

また、比較のため、試料 A および B を用いて種々の金属フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルを充填したカラムにより、以下の条件で HPLC を行った。このようにして得られた保持時間を、銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルカラムを用いて得られた保持時間と比較して下記の表 1 に示した。

(以下空白)

表 1 種々の金属フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲルカラムで得られる保持時間

試料	試料中の化合物	金 属				
		Cu	Mn	Co	Fe	H ₂
A	ベンゼン	3.3	3.3	3.2	3.2	3.2
	ナフタレン	3.5	3.3	3.3	3.2	3.4
	アントラセン	5.1	3.5	3.8	3.3	3.9
	フェナントレン	5.6	3.5	3.8	3.3	4.0
B	トリフェニレン	3.3	3.2	3.3	3.2	3.3
	オルトターフェニル	25.9	4.9	8.1	3.8	9.5

HPLC 条件: カラム、150×4mm; 移動相、80% メタノール; 流速、0.5 ml/分; 検出波長、230~270nm

実験例 2 銅フタロシアニンスルホニル化球状シリカゲル充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 2 で調製した充填剤と被検試料として、ベンゼン (500 μ g/ μ l)、ナフタレン (10 μ g/ μ l) およびアントラセン (1 μ g/ μ l) の各々を含

- 17 -

- 18 -

有する 80%メタノール溶液の混合物(1:1:1 ; 試料 C) 20 μ l を用いる他は実験例 1 と同一の HPLC 条件下に HPLC を行った。結果を第 3 図に示す。

比較のために市販破砕状シリカゲル(リクロゾーブ-NH₂)を用い、試料 C に関して同様に HPLC を行った。その結果、いずれの試料も保持時間約 3.2 分に単一ピークが得られ、混合物中の各成分は全く分離しなかった。

実験例 3 銅フタロシアニンスルホン化ガラスビーズ充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 3 で調製した充填剤と、被検試料としてベンゼン(500 μ g/ μ l)、ナフタレン(1 μ g/ μ l)、およびアントラセン(25 μ g/ μ l)の各々を含有する 80%メタノール溶液の混合物(1:1:1 ; 試料 D) 40 μ l を用いて実験例 1 と同様に HPLC を行った。その結果を第 4 図に示す。

比較のために、多孔性アミノ化ガラスビーズを詰めたカラムを用いて、試料 D について、同一条件下で HPLC を行った。その結果、保持時間約

3.1 分に単一ピークが得られ、混合物中の各成分は全く分離しなかった。

実験例 4 アルキル化銅フタロシアニンスルホン化球状シリカゲル充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 4 で調製した充填剤を用い、試料 A 20 μ l を適用して実験例 1 と同一条件下で HPLC を行った。得られたクロマトグラムを第 5 図に示す。図から明らかなように、実験例 1 の場合には分離しなかったベンゼンとナフタレンが、完全に分離した。

同様にして試料 B を用いた場合に得られたクロマトグラムを第 6 図に示す。この際の、分離係数 α は、3.5 であった。または、いずれのピークも実験例 1 の場合と比較し、理論段数は約 2 倍と優れている上、テーリングも認められずピークは左右対称で対称性も優れていた。

比較のために、市販球状シリカゲル[デベロシル(NH₂-5)]を実施例 4 と同様にデカノイル化したものをカラムに詰め、同様に試料 A を用いて

- 19 -

HPLC を行った。得られたクロマトグラムを第 7 図に示す。第 7 図からも明らかなように、アントラセンとフェナントレンは分離しなかった。同様に、試料 B を用いた場合のクロマトグラムを第 8 図に示す。この場合の分離係数 α は 2 であり、上記と比較して極端に劣っていた。

実験例 5 アセチル化銅フタロシアニンスルホン化球状シリカゲル充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 5 で調製した充填剤を用い、試料 A 20 μ l を適用して実験例 1 と同一条件下で HPLC を行った。得られたクロマトグラムを第 9 図に示す。第 9 図と第 6 図の比較から、本実験例の場合、実験例 4 では完全に分離したベンゼンとナフタレンの分離は不十分であるが、アントラセンとフェナントレンとは完全に分離されたことが分かる。

実験例 6 デカノイル化コバルトフタロシアニンスルホン化球状シリカゲル充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 6 で調製した充填剤を用い、試料 A 20 μ l を適用して実験例 1 と同一条件下で HPLC を行った。得られたクロマトグラムを第 10 図に示す。図から明らかなように、ベンゼンとナフタレンとは分離されるが、アントラセンとフェナントレンとは分離されないことが分かる。

実験例 7 銅テトラフェニルボルフィンカルボニル化球状シリカゲル充填カラムによる π 電子を持つ分子の分離

実施例 8 で調製した充填剤を用い、試料 A 20 μ l を適用して実験例 1 と同一条件下で HPLC を行った。得られたクロマトグラムを第 11 図に示す。図から明らかなように、ベンゼンとナフタレンとは分離しなかったが、アントラセンとフェナントレンとはわずかに分離した。

また、試料 B 20 μ l を適用して得られたクロマトグラムを第 12 図に示す。この場合、分離係数 α は約 2.4 であった。

発明の効果

本発明の充填剤によれば、従来困難であった π

- 21 -

- 580 -

- 22 -

電子を有する化合物相互を、良好な分離係数、ピークの対称性および理論段数をもって効率よく分離することができ、医薬品の調製、代謝および品質管理などの研究、並びに公害性汚染物質や変異原の分離などの研究に寄与することができる。

4. 図面の簡単な説明

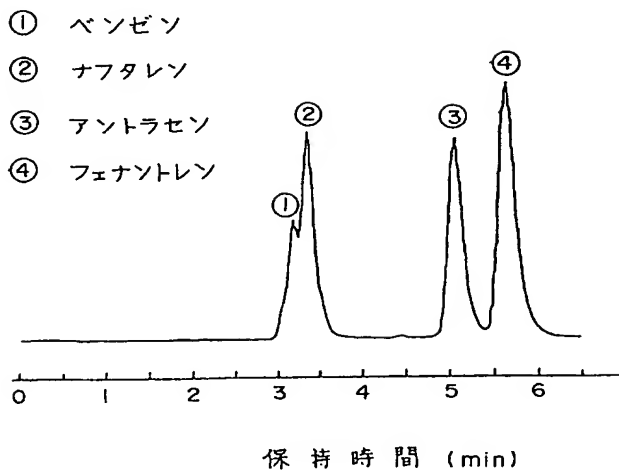
第1図は試料Aを銅フタロシアニンスルホン化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第2図は試料Bを、銅フタロシアニンスルホン化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第3図は試料Cを、銅フタロシアニンスルホン化破砕状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第4図は試料Dを、銅フタロシアニンスルホン化ガラスビーズを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第5図は試料Aを、デカノイル化銅フタロシアニンスルホン化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第6図は試料Bを、デカノイル化銅フタロシアニ

ンスルホン化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第7図は試料Aを、デカノイル化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第8図は試料Bを、デカノイル化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第9図は試料Aを、アセチル化銅フタロシアニンスルホン化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第10図は試料Aを、デカノイル化コバルトフタロシアニンスルホン化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第11図は試料Aを、銅テトラフェニルボルフィンカルボニル化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラム、第12図は試料Bを、銅テトラフェニルボルフィンカルボニル化球状シリカゲルを充填剤とするHPLCにかけた場合のクロマトグラムである。

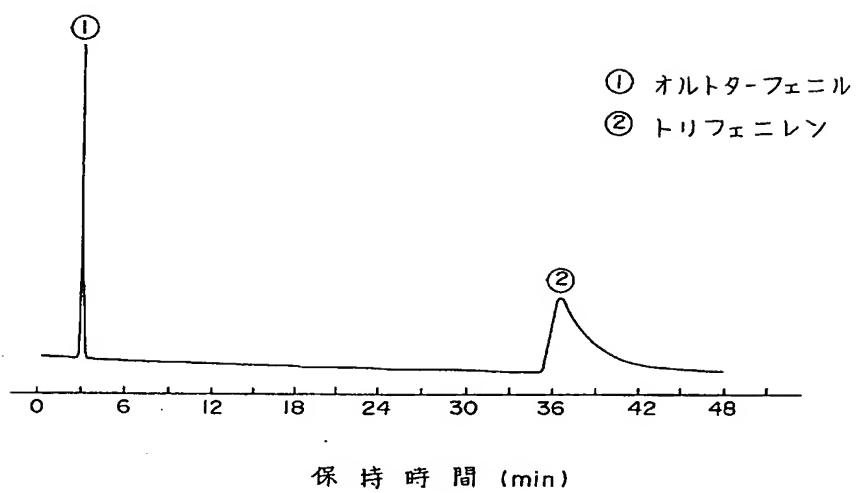
- 23 -

- 24 -

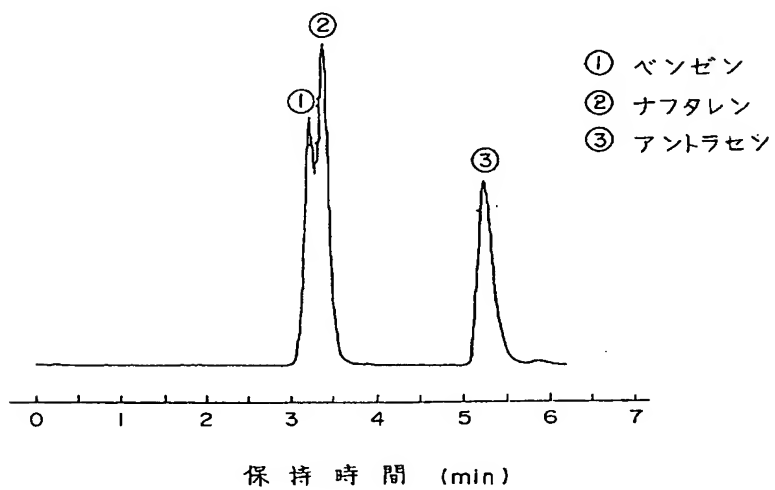
第 1 図



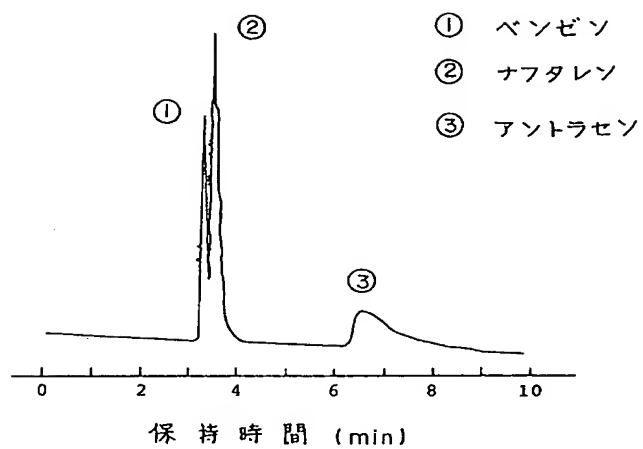
第 2 図



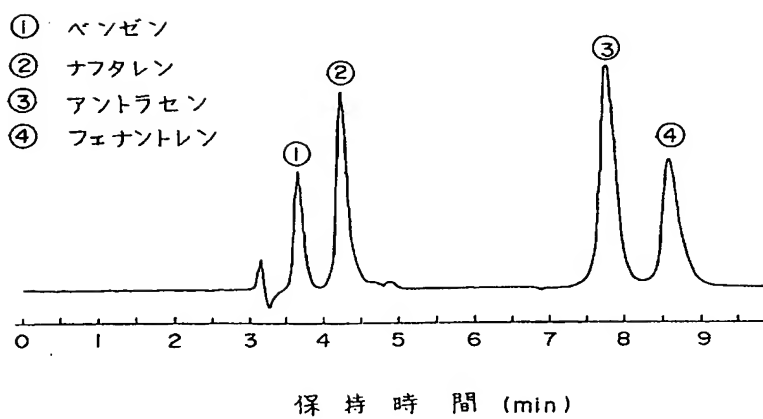
第 3 図



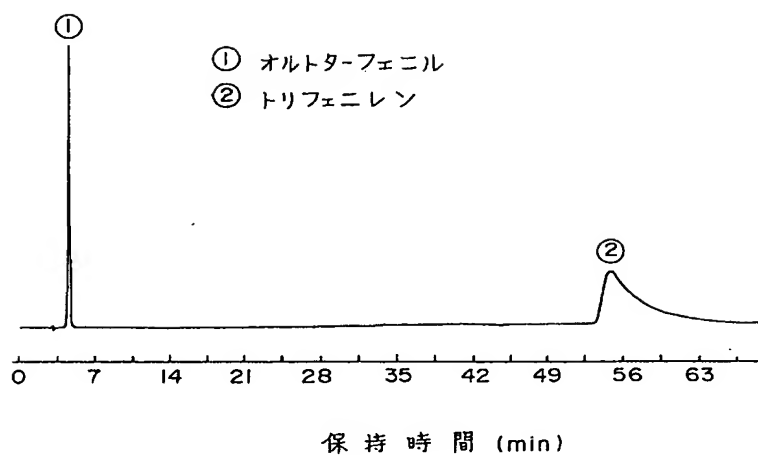
第 4 図



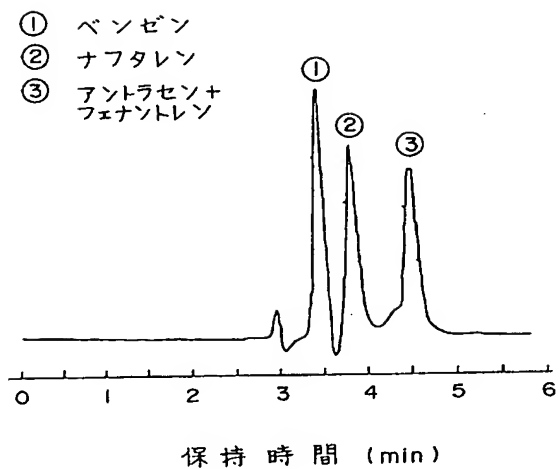
第 5 図



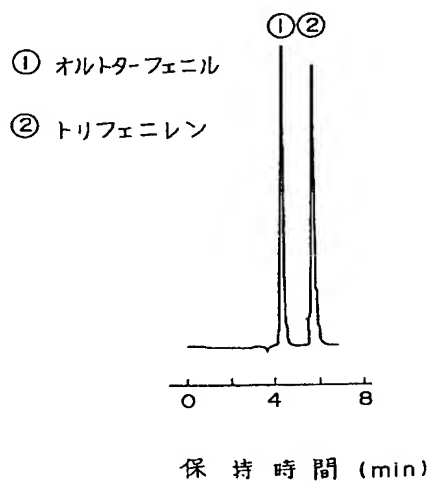
第 6 図



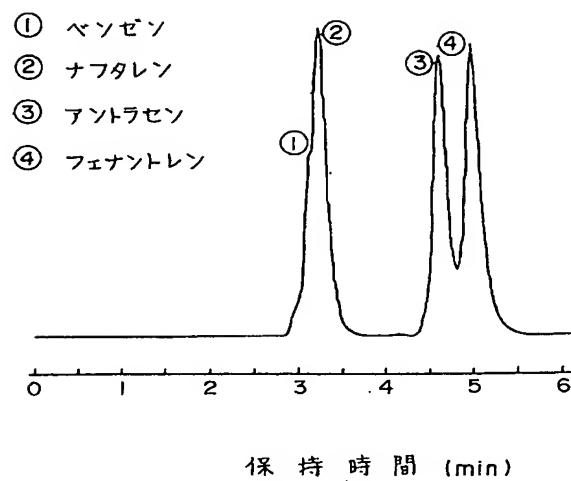
第 7 図



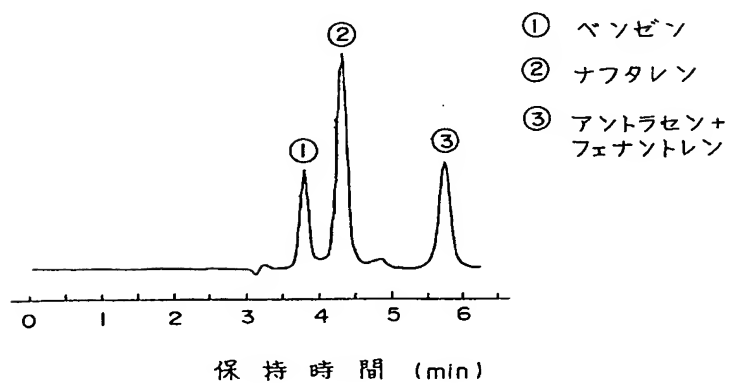
第 8 図



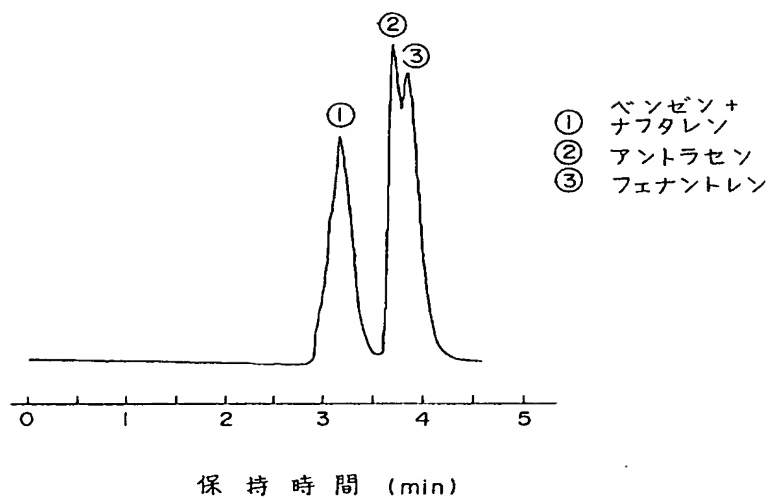
第 9 図



第10図



第11図



第12図

